

(整理番号 92) 天然鉱物資源を利用した超深層地下水中のフッ素除去技術の実例

宮西 賢一 森本 一生 高田 史朗
株式会社アステック

1. はじめに

フッ素は天然状態では主に地殻中で蛍石 (CaF₂)、水晶石 [Na₃(AlF₆)]、フッ素りん灰石 [Ca₅F(PO₄)₃]の形態で存在しており、地殻中のフッ素存在量は 0.02 ~ 0.08% と報告されている。天然水中では、海水中に 1.2 ~ 1.4mg/L、淡水中に 0.1 ~ 0.2mg/L 存在するといわれ、これら自然界のフッ素は無機化合物の形態で存在している。

本報告では、立坑掘削に伴って発生する自然由来のフッ素汚染地下水の浄化技術の実施例を取り上げた。本現場における排水中フッ素濃度としては環境基準 0.8mg/L (以下基準とする) が採用されており、掘削当初湧水中フッ素濃度は基準値以下であったが、深層への掘削工事が進行するに従って基準値を上回るようになった。そのため工事は一時中断され、基準値以下とするための早急な地下水中フッ素の除去対策が求められた。結論から申せば、難溶性塩凝集沈殿法と天然鉱物資源を利用した特殊な凝集剤を併用することで基準値以下を達成し、設計から稼動までの期間が約 1 週間と早急な対応を行うことができた。

以下にこれらの経緯を示した。つまり 2 . フッ素処理理論では一般的な処理方法の考察と本工事で採用する方法の選択を行い、3 . 実施工を考慮した薬剤の選定では 2 で選択した方法の問題点と解決方法の検討と決定について示した。4 においては現場施工について示し、3 で決定した方法の処理効果と安定性を検証した。

2. フッ素処理理論

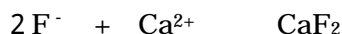
フッ素の処理方法はおもに難溶性塩凝集沈殿法と吸着剤法に分けられる。この内前者は難溶性のフッ素化合物の生成および水酸化アルミニウムへのフッ化物イオンの吸着反応を利用し、排水中から除去する。凝集汚泥が発生するが、メンテナンスが容易で連続的に処理でき原水性状の変動および共存物質の影響にも幅広く対応できる。後者は希土類水酸化物を交換態としたフッ素吸着樹脂を使用しフッ素を特異的に吸着する。吸着能力が大きく、水酸化ナトリウムで再生でき性能劣化も少ない。適正条件下では、フッ素 0.8mg/L 以下を達成できる方法であるが、SS による目詰まりを防ぎ吸着能力を発揮させるため凝集沈殿および砂ろ過装置等による SS の前処理を必要とする。その他にも様々なフッ素吸着剤が開発利用されているが、いずれも同様の前処理が必要となる。

対象地下水中 SS 濃度は通常 100mg/L 程度で推移しているが、掘削状況によっては数万 mg/L 以上と高濃度になる場合もある。またコンクリート打設も行われるため対象湧水中には共存物質も多く存在する。このような対象水の性状と上記特性を踏まえて本件においては原水変動にも対応しやすい難溶性塩凝集沈殿法を採用することとした。

次に難溶性塩凝集沈殿法に使用する薬剤の選定を室内実験によって確認した。

3. 実施工を考慮した薬剤の選定

上述のように難溶性塩凝集沈殿法にはカルシウム塩を利用したフッ化カルシウム法と水酸化アルミニウムへの吸着・共沈を利用した水酸化物共沈法の 2 種類の除去法がある。それぞれの処理方法の特徴として、フッ化カルシウム法は下記反応機構により難溶性のフッ化カルシウムを生成する。



The practical side of fluorine contaminated groundwater treatment

Ken-ichi Miyanishi, Kazuo Morimoto, Shiro Takada (ASTEC Co.,LTD)

連絡先: 〒670-0028 兵庫県姫路市岩端町 107-4 株式会社アステック技術部 高田史朗

TEL : 079-298-6666 FAX 079-298-6161 E-mail : s.takada@astec-geo.co.jp

フッ化カルシウムの溶解度から、フッ素イオン濃度は処理水中に 8mg/l 程度見込まれる。しかし、実際にはカルシウム塩を過剰に添加してもフッ素イオン濃度 10mg/L 以下を達成することは困難であり、この原因としてはフッ化カルシウムがコロイド状の形態で存在し、沈降性が悪いことが挙げられる。

一方水酸化物共沈法は下記反応によりフッ化物イオンを吸着・共沈させる。



アルミニウム塩による凝集沈殿処理によりフッ素を 8mg/L 以下に除去することは可能であるが、0.8mg/L 以下とすることは非常に困難である。この原因としてもフッ化カルシウム法同様水酸化アルミニウムがコロイド状となり沈殿しにくくなることが考えた。また、共存物質によるフッ素イオンの水酸化アルミニウムへの吸着阻害も要因では無いかと考えた。以上のことから処理水中フッ素濃度を環境基準値以下とするために、両方法の併用と共存物質の影響の排除、難溶性塩の沈殿分離効率の向上を目的とし室内実験を行った。処理フローは筆者らの他現場におけるフッ素処理実績より下記図 1 とした。詳細なフローの説明は 4 において記述したためここでは省略した。

ここで TRP は株式会社アステックが東京大学名誉教授湊秀雄博士と共同で開発した数種類の天然鉱物からなる無機水処理剤である。カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属元素を豊富に含んでいるため表面に負電荷を有した粒子の荷電中和能力に優れた効果を有する。また天然鉱物由来の成分がエマルジョン化した油分への処理効果も有することからコロイド状難溶性塩の吸着粗大化（フロック化）と沈殿分離効率の向上を目的として添加した。また TRP はカルシウム分を豊富に含んでいるため、フッ化カルシウムの生成能力も有している。そこで上記効果を確認するためにジャーテストを行った。ピーカーに原水（フッ素濃度 6.9mg/L）を適量取り、各薬剤の添加混合を繰り返し、最後に沈殿分離を行い、上澄み中フッ素濃度を分析した。その結果上記フローによる処理で上澄み中フッ素濃度は基準値 0.8mg/L 以下となった。

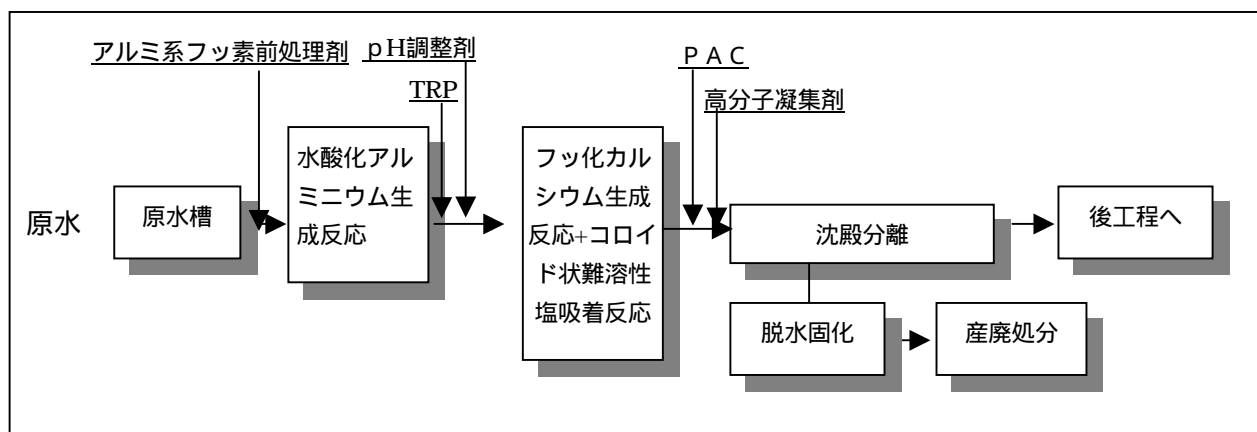


図 1 フッ素除去フローシート

4. 現場施工概要と結果

3 で決定した薬剤を使用し現場施工を緊急に行った。実施工のフローを図 2 に示した。まず、フッ素汚染地下水は原水槽に移送され砂礫はここで分離され原水調整を行った。原水調整後は水位計により制御された水中ポンプで反応槽第 1 槽に一定量移送された。ここでアルミ系フッ素前処理剤が薬注ポンプにより滴下され攪拌機により汚染水と混合された。反応槽第 2 槽に越流した対象水は TRP、pH 調整剤と攪拌混合された。TRP は粉体状の薬剤であるため 10 倍量の上水に溶解し、スラリーとして定量注入を行った。またフッ素前処理剤、TRP、pH 調整剤の各薬品は原水槽中継ポンプの動作と連動し、反応槽流入時に滴下されるよう制御を行った。ここまでの処理でフッ素は難溶性のフッ化カルシウムコロイド、水酸化アルミニウムへの吸着態となり、さらに TRP に吸着した沈殿分離性の高いフロックとして存在していると考えられた。次にこのフロックをより粗大にするため PAC、高分子凝集剤が添加された。粗大化されたフッ素を含むフロックはシックナーにおいて沈殿分離され、上澄みは後段処理へと移送された。沈殿分離されたフッ素を含む汚泥は脱水設備で低含水の脱水ケーキとされた後、系外処分された。

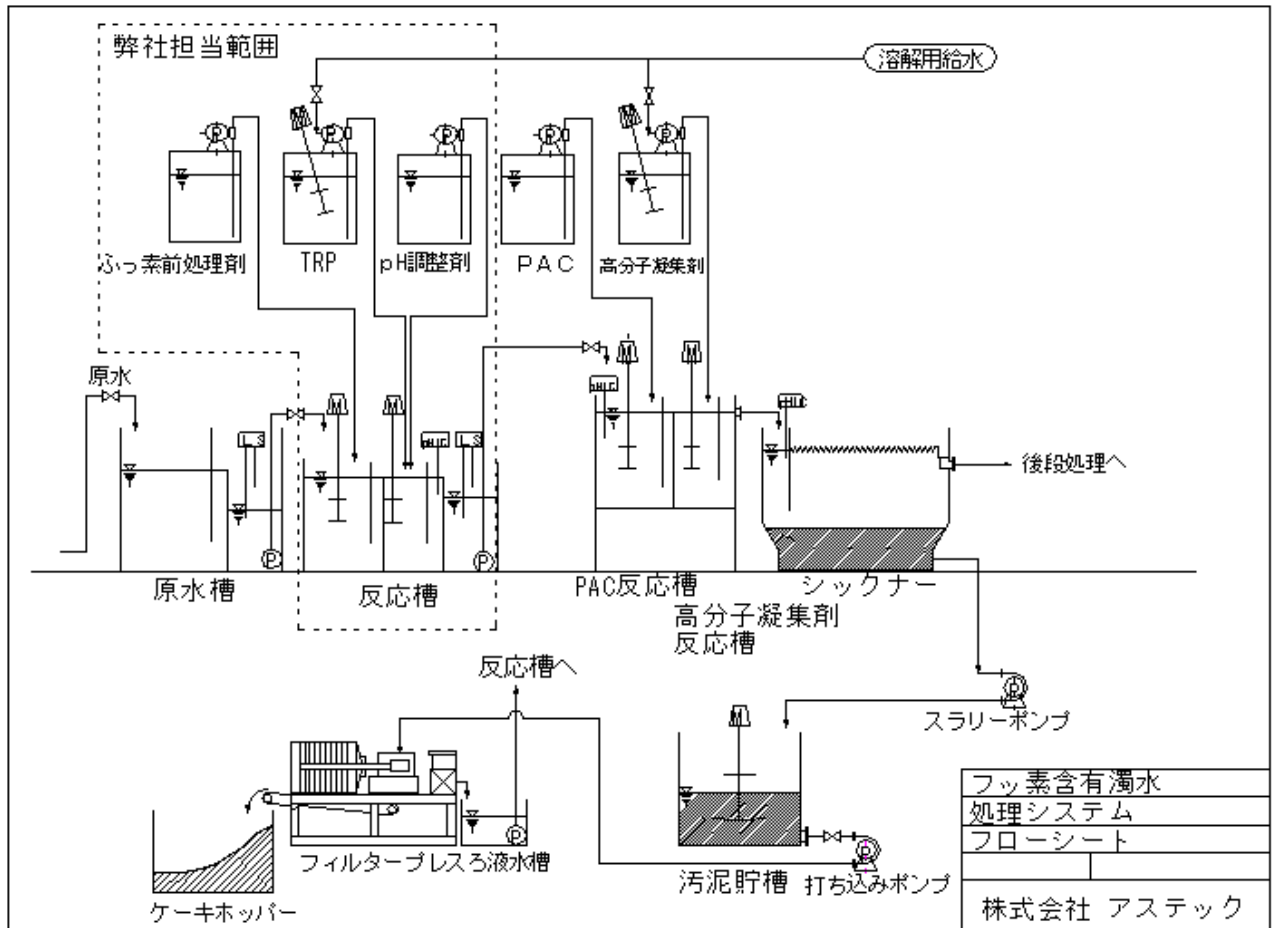


図2 実施工現場フッ素除去フローシート

次に上記フロー中の薬剤添加量と処理水結果を表1に示した。処理 ではTRP添加量を200mg/L、処理 では350mg/LとしTRPによるフッ素含有難溶性塩の凝集沈殿効果を実施工現場において確認することを試みた。他の薬剤添加量は比較のため固定された。

表1 薬剤添加量

	処理	処理
アルミ系フッ素前処理剤	原水濃度に応じて変動	処理 と同量
TRP	200mg/l	350mg/l
pH調整剤	適量	適量
PAC	200mg/l	200mg/l
高分子	5mg/l	5mg/l
凝集性		
処理水中フッ素濃度	0.8mg/l	0.2mg/l
除去効率% (原水中フッ素濃 6.9mg/L)	88.4	97.1

これらの結果より、TRPの添加量を1.7倍に増加させたことで実施工現場においても凝集性は向上し、処理水中フッ素濃度は0.8mg/Lから0.2mg/Lにまで減少した。TRP添加量の増加が及ぼした効果についてはフッ化カルシウム塩生成の増大も考えられるが、フッ化カルシウムの溶解度が8mg/Lとい

フッ素含有濁水
処理システム
フローシート
株式会社 アステック

うことから、カルシウム塩の増大による効果が主要因ではないと考えた。1.7 倍量の添加量の増加と比較してフッ素濃度は4分の1にもなっていることから、以下で示した反応が生じているのではないかと推測された。つまり、すでに生成していたが粒子が極めて小さいため沈殿分離されず上澄み中に浮遊し存在していたコロイド状の難溶性フッ化カルシウムとフッ素吸着態水酸化アルミニウムが、系の中で増加した TRP に含まれる凝集成分と吸着し沈降性を有する粒子となったため沈殿分離し、上澄み中から除去されたと考えた。また TRP によって系内の共存物質を吸着し、フッ素イオンの水酸化アルミニウムへの吸着促進効果も考えられた。

以上の結果より本対象水中のフッ素を安定的に環境基準値以下とするためには、難溶性のフッ化カルシウムの生成と水酸化アルミニウムへの吸着、共沈だけでは十分ではなく、これらの効率的な沈殿分離能力を有した TRP の添加が必要であることが分かった。また、本現場における処理水質分析は月1回の頻度で行われている。直近6か月分の結果を表2に示した。これらの結果からも上記で示した処理原理で実機においても安定的な処理が行われていることが確認された。

表2 処理水中フッ素濃度の時系列的推移

	10月	11月	12月	1月	2月	3月
フッ素濃度 mg/L	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4

5. まとめ

SS が数万 mg/L の間で変動するフッ素含有汚染地下水除去設備の設計から稼動までを約1週間と早期に行うことができた。

難溶性塩凝集沈殿法の内フッ化カルシウム生成法と水酸化アルミニウム吸着共沈法は TRP によるコロイド状難溶性塩の沈殿分離法と併用することによってフッ素を安定的に環境基準以下とすることが実施工においても確認された。

参考文献

- 1) 経済産業省産業技術環境局 公害防止の技術と法規 水質編
- 2) 高田史朗, 口舩愛, 宮西賢一, 庾炳暢, 森本一生(2005): 鉱油類汚染水処理技術の実際, 第15回環境地質学シンポジウム論文集, p25
- 3) 株式会社アステック技術資料